

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-109389

(43)Date of publication of application : 09.05.1991

(51)Int.Cl.

C07F 7/08

(21)Application number : 01-247710

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 22.09.1989

(72)Inventor : SASAKI AKIHIRO

KIKUCHI NOBURU

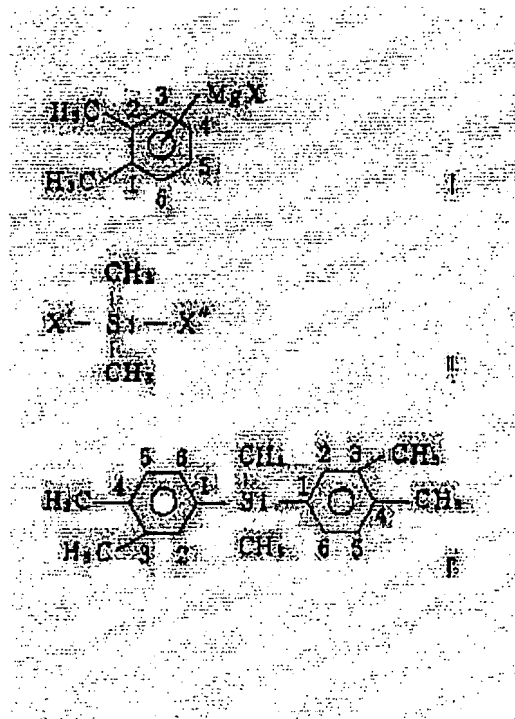
FUJITA TOSHIYUKI

## (54) PRODUCTION OF BIS(3,4-DIMETHYLPHENYL)DIMETHYLSILANE

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the title compound useful as a precursor of raw material, etc., for polyimide resin without using a Li compound in high purity and yield by subjecting a Grignard reagent of halogenoorthoxylene to coupling reaction with a dimethyldihalogeno silane.

**CONSTITUTION:** A Grignard reagent of halogenoorthoxylene expressed by formula I (X is halogen: MgX is bonded to the 3- or 4-position) is subjected to coupling reaction with a dimethyldihalogenosilane (e.g. dimethyldichlorosilane) expressed by formula II (X' and X" are halogen), preferably at a molar ratio of 1:0.4-0.5 at 20-60°C for 1-5hr to provide the aimed compound expressed by formula III. Furthermore, after coupling reaction, the aimed compound is further preferably subjected to separation by recrystallization using 1-4C alcohol.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-109389

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)5月9日

C 07 F 7/08

C 8018-4H

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑭ 発明の名称 ビス(3,4-ジメチルフエニル)ジメチルシランの製造法

⑯ 特 願 平1-247710

⑰ 出 願 平1(1989)9月22日

⑱ 発 明 者 佐々木 顕 浩 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社  
茨城研究所内⑱ 発 明 者 菊 地 宜 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社  
茨城研究所内⑱ 発 明 者 藤 田 利 之 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社  
山崎工場内

⑲ 出 願 人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 若林 邦彦

## 明 細 書

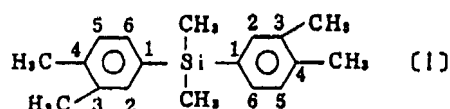
## 一般式(Ⅲ)

## 1. 発明の名称

ビス(3,4-ジメチルフエニル)ジメチルシ  
ランの製造法

## 2. 特許請求の範囲

## 1. 式(Ⅰ)

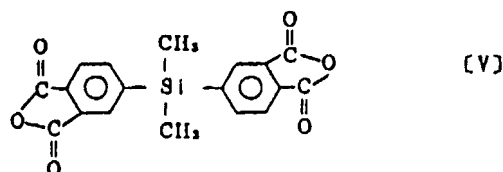
で示されるビス(3,4-ジメチルフエニル)ジメ  
チルシランを製造するに当り、

## 一般式(Ⅱ)

(ただし、式中Xはハロゲン原子を示し、MgX  
は、3又は4位に結合している)で示されるハロ  
ゲンオルトキシレンのグリニヤール試薬と(ただし、式中X'及びX''はハロゲン原子を示す)  
で示されるジメチルジハロゲンシランとをカップ  
リング反応させることを特徴とするビス(3,4-  
ジメチルフエニル)ジメチルシランの製造法。2. カップリング反応後、さらに炭素原子数1  
~4のアルコールを用いて再結晶分離する請求項  
1記載のビス(3,4-ジメチルフエニル)ジメチ  
ルシランの製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

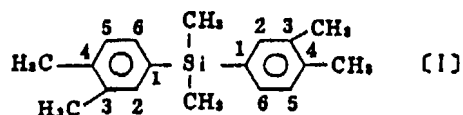
(産業上の利用分野)

本発明は、ポリイミド樹脂の原料等として有用  
な式(V)

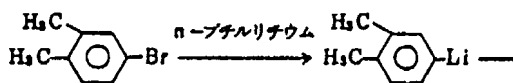
で示されるビス(3,4-ジメチルフェニル)ジメチルシラン二無水物の前駆体であるビス(3,4-ジメチルフェニル)ジメチルシランの製造法に関する。

(従来の技術)

従来、式〔I〕



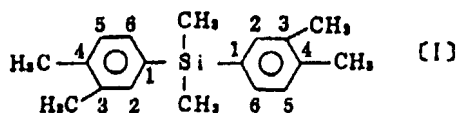
で示されるビス(3,4-ジメチルフェニル)ジメチルシランの製造方法としてジャーナル オブ オルガニク ケミストリー (J. Org. Chem.) 第38巻4271ページ(1973年)に記載されている Pratt らの方法が知られており、これは、次の反応式〔V〕によつて示される。



を用いて作業性よく、高純度高収率でビス(3,4-ジメチルフェニル)ジメチルシランを得る方法を提供するものである。

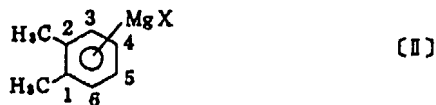
(課題を解決するための手段)

本発明は、式〔I〕



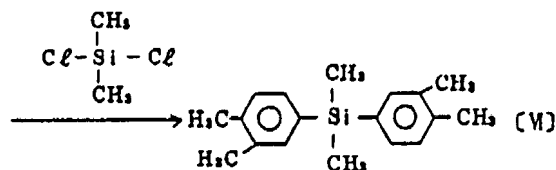
で示されるビス(3,4-ジメチルフェニル)ジメチルシランを製造するに当たり、

一般式〔II〕



(ただし、式中Xは、ハロゲンを示し、MgXは、3又は4位に結合している)で示されるハロゲンオルトキシレンのグリニャール試薬と

一般式〔III〕



すなわち、4-ブロモ-オルト-キシレンをn-ブチルリチウムと反応させ、リチウム化合物とし、これにジクロロジメチルシランを反応させ、ビス(3,4-ジメチルフェニル)ジメチルシランとする方法である。

(発明が解決しようとする課題)

上述の Pratt らの方法では、リチウム化合物を用いてビス(3,4-ジメチルフェニル)ジメチルシランを得ているが、この時用いるn-ブチルリチウムは、水分等に対して反応性が非常に大きく、発火性が高いため通常n-ヘキサンに希釈した溶液として用いることが多い。このため、工業的利用には制限がありあつた材料である。

本発明は、高価であつたリチウム化合物を用いることなく、代わりに汎用の安価な原料



(ただし、式中X'及びX''は、ハロゲンを示す)で示されるジメチルジハロゲンシランとをカップリング反応させることを特徴とするビス(3,4-ジメチルフェニル)ジメチルシランの製造法に関する。

また、本発明は、上記のカップリング反応させた後、さらに炭素原子数1~4のアルコールを用いて再結晶分離することを特徴とするビス(3,4-ジメチルフェニル)ジメチルシランの製造法に関する。

本発明を以下、詳細に説明する。

ハロゲン-オルト-キシレンとしては、4-ヨード-オルト-キシレン、4-ブロモ-オルト-キシレン、4-クロロ-オルト-キシレン等があり、これらは単独で使用しても2種以上併用して(ただし、連続して使用する)もよいが、4-ブロモ-オルト-キシレンが好ましい。なお、4-ブロモ-オルト-キシレンは、含

成上単品で得ることは不可能であり、所望しない3-プロモ-オルト-キシレンを含むものである。

ハログノ-オルト-キシレンをグリニヤール試薬とする方法は、常法により行なうことができる。

例えば、ハログノ-オルト-キシレン1.0モルに対して、1.0グラム原子以上の金属マグネシウムを用いてグリニヤール試薬とする。金属マグネシウムが1.0グラム原子未満の場合、未反応のハログノ-オルト-キシレンが残存するので好ましくない。グリニヤール試薬とする際の反応温度は0℃以上で溶媒のリフラックス温度以下で行ない、反応時間は通常1～10時間である。

反応に用いた金属マグネシウムの量が、ハログノ-オルト-キシレン1.0モルに対して、1.0グラム原子を超える場合、未反応の金属マグネシウムが残るが、これは濾過して除く。このときに使用される溶媒としてはエチルエーテル、テトラヒドロフラン等がある。

ジメチルハログノシランとしては、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジブロモシラン等があげ

られ、これをグリニヤール試薬に加えることでカップリング反応が進行する。

ジメチルジハログノシランの使用量は、ハログノ-オルト-キシレンのグリニヤール試薬1.0モルに対して0.4～0.5モル用いることが好ましい。0.4モル未満の場合、カップリング反応における収率が低下しやすくなる。

0.5モルを超える場合、キシレンルジメチルハログノシランが生成し、最終的にジシロキサン化合物となり、式〔1〕化合物を精製する際に不純物として混入する。

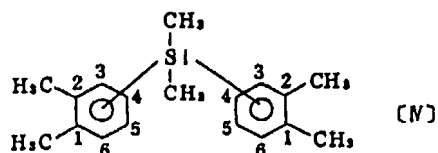
このような欠点を少なくするためには、ジメチルハログノシランの使用量は、ハログノ-オルト-キシレンのグリニヤール試薬1.0モルに対して0.45～0.50モルがより好ましく、0.5モルが最も好ましい。

カップリング反応は、20～60℃で行なうのが好ましく、反応時間は通常1～5時間である。反応温度が低い場合は反応時間が長くなるだけで、本質的問題とはならないが、反応温度が60℃を

超えて高い場合、ポリシラン化合物などの高沸点成分などの副生物が多くなりやすい。

カップリング反応終了後、水を加えることによつて、カップリング反応で生成したハロゲン化マグネシウムを、水に溶解させ、有機層と分離することにより容易に除去することができる。

その後、エチルエーテル、テトラヒドロフラン等を溶媒とする有機層を水洗してハロゲン化マグネシウムを完全に除き、エバポレーターによつて有機溶媒を除去することによつて式〔1〕で示されるビス(3,4-ジメチルフエニル)ジメチルシランを含む下記一般式〔N〕で示される異性体混合物を得る。



(ただし、式中、ケイ素は、各々独立して3又は4位に結合している)

式〔1〕で示されるビス(3,4-ジメチルフエニル)

ル)ジメチルシランを含む一般式〔N〕で示される異性体混合物から目的の式〔1〕で示されるビス(3,4-ジメチルフエニル)ジメチルシランを分離するために、炭素原子数1～4のアルコールを用いて再結晶を行なう。用いるアルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、ターシャリーブタノール等があり、メタノールが好ましい。アルコールの量は、混合物の2～4倍重量の範囲が好ましく、3倍重量がより好ましい。アルコールが少ない場合、目的の式〔1〕で示されるビス(3,4-ジメチルフエニル)ジメチルシラン(理論量5.625%)以外に、その異性体である(2,3-ジメチルフエニル)(3,4-ジメチルフエニル)ジメチルシラン(理論量3.75%)及びビス(2,3-ジメチルフエニル)ジメチルシラン(理論量6.25%)が析出する。また、アルコールが多すぎると、溶解性が高くなりすぎて、再結晶で析出する目的物の式〔1〕の化合物のビス(3,4-ジメチルフエニル)ジメチルシランの純

が少なくなる。

本発明におけるビス(3,4-ジメチルフエニル)ジメチルシランは、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン二無水物(前記式(V)で示される)の前駆体である。該二無水物は、ポリイミド樹脂その他樹脂の原料等として有用である。

#### (実施例)

##### (1) グリニヤール試薬の製造

アリーン冷却器、滴下ロート、温度計及び攪拌装置を取付けた2リットルフラスコをアルゴンガス雰囲気下で十分乾燥させたのち、金属ナトリウムで脱水したテトラヒドロフラン100ml、金属マグネシウム9.72g及びプロモ-オルト-キシレン(4-プロモ-オルト-キシレン75%及び3-プロモ-オルト-キシレン25%混合物)10.0gを加えた。反応液がにどり始めて、グリニヤール試薬が生成し始めたとき、滴下ロートから上記と同一のプロモ-オルト-キシレン64.0gを1時間かけて滴下した。この間、発熱反応であるので氷浴で冷却しながら反応温度を40℃に

メチルフエニル)ジメチルシランが94.5面積%含まれ、他に副生成物として、高沸点成分が5.5面積%含まれていた。

##### (3) 分離精製

上記で得られたビス(ジメチルフエニル)ジメチルシラン51g(理論的には56.25重量%(プロモ-オルト-キシレン中の4-プロモ-オルト-キシレンは75%であり $0.75 \times 0.75 \times 100 = 56.25$ )のビス(3,4-ジメチルフエニル)ジメチルシランを含む)を500mlナス型フラスコに入れ、これにメタノール153gを加え、加熱リフラックスさせて溶解した後、熱時通過して溶液を冷却したところ白色の結晶が析出した。

この結晶を通過して取り出し、乾燥させたところ重量は26.5gであり、分離精製の収率は92.4%であつた( $26.5g / (51g \times 0.5625)$ )。また、融点は58~59℃であつた。この値は、ジャーナル オブ オーガニック ケミストリー(J. Org. Chem.)第38巻4271ページ

保つた。滴下終了後も金属マグネシウムが残っているため、オイルバスで加熱し、温度40℃のまま5時間攪拌し、金属マグネシウムを完全に反応させグリニヤール試薬とした。

##### (2) カップリング反応

次に滴下ロートからジメチルジクロロシラン25.81g(0.20モル)を20分間かけて滴下した。この間反応温度を20℃に保ち、滴下終了後もさらに5時間20℃に保つたままカップリング反応を完結させた。

上記の反応液にトルエン300mlを加え、攪拌しながらイオン交換水250mlを1時間かけて徐々に加えた。下層の水層を分液ロートで除去したのち、上層のテトラヒドロフランとトルエンを溶媒とする有機層を2重量%の炭酸ナトリウム水溶液100mlで3回洗浄したのち、エバポレーターで溶媒を除去し、51gのビス(ジメチルフエニル)ジメチルシランを得た。

これを示差屈折計を取付けたゲルパーメーションクロマトグラフィーで分析したところビス(ジ

(1973年)に記載されている値(54~56℃)にほぼ一致した。また、プロトンNMR分析し、前記白色の結晶がビス(3,4-ジメチルフエニル)ジメチルシランであることを確認した。

また、このものの純度は99.0モル%以上であつた(デュボン社製9900型熱分析装置でDSC測定を行ないフアウントホッフの式により算出)。

##### (発明の効果)

本発明によれば、ビス(3,4-ジメチルフエニル)ジメチルシランを安価な汎用原料を用いて、作業性よく、高純度高収率で得ることができる。

代理人 弁理士 若 林 邦 彦